

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/023560 A1

(51) 国際特許分類: H01L 29/786, 21/336, 51/00

ら町 1 番地 コニカテクノロジーセンター株式会社  
内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010990

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SD, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-259808 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

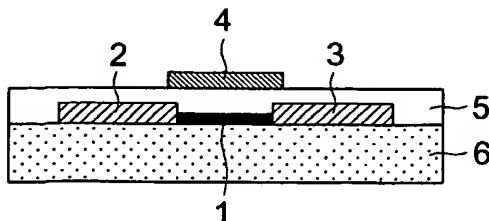
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 桂 (HIRAI, Katsura) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さく

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR

(54) 発明の名称: 有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法



(57) Abstract: An organic thin-film transistor having, on a supporting body, at least a gate electrode, an insulating layer, a source electrode, a drain electrode and an organic semiconductor layer, wherein the supporting body is made of one or more resins, the organic semiconductor layer contains one or more organic semiconductor materials, and the phase transition temperature of one of the organic semiconductor material is not higher than the glass transition point of one of the resins; and a method for manufacturing such a transistor.

(57) 要約: 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有す

る有機薄膜トランジスタにおいて、該支持体が1種または2種以上の樹脂から構成され、該有機半導体層が1種または2種以上の有機半導体材料を含み、且つ、該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つの相転移温度が、該1種または2種以上の樹脂のうちの1つのガラス転移点以下である有機薄膜トランジスタ及びその製造方法。

WO 2004/023560 A1

## 明細書

## 有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法に関する。

## 背景技術

近年、有機半導体を半導体チャネルとして使用する有機薄膜トランジスタが種々  
10 検討されている。有機半導体は無機半導体に比べて加工が容易であり、プラスチック  
支持体との親和性が高いので薄層デバイスとしての魅力がある。

例えば、特開平9-232589号公報、同7-206599号公報には配向膜  
の付与により、有機半導体層のキャリア移動度が向上すると記載されている。

また、国際公開第00/79617号パンフレットでは、半導体ポリマーを液晶  
15 相温度以上に加熱した際の液晶性と隣接する配向膜を利用することにより有機半  
導体の配向処理を行い、有機半導体チャネルの移動度を向上する技術が示されてい  
る。

しかしながら、前記公報に記載の半導体ポリマーの液晶相転移を行わせるための  
温度条件としては、250℃以上の高温条件が必要であり、その為、支持体として  
20 は、ポリイミドフィルムのような着色のある耐熱性フィルムや、ガラス基体のような  
高温耐性のある材料を用いなければならないという制約があり、更に、別の問題  
点としては、いずれも隣接する配向膜の形成工程が必要で、半導体素子の構成が複  
雑になるということがあった。

また、特開 2 0 0 0 - 2 6 0 9 9 9 号公報には半導体チャネルとして有機／無機混成材料を使用する改良型 F E T 構造を提供することが記載されている。具体的には、自己組織化（自己アセンブルともいう）により、無機の半導体材料と有機の半導体材料とがハイブリッド化された、キャリア（電子または正孔）移動度の高い半導体が提案されているが、実際に半導体材料を作製するには複雑な工程を設けなければならないという問題点があった。

#### 発明の目的

本発明の目的は、キャリア（電子または正孔）の移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することである。

#### 発明の開示

本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

1 - 1. 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、該支持体が 1 種または 2 種以上の樹脂から構成され、該有機半導体層が 1 種または 2 種以上の有機半導体材料を含み、且つ、該 1 種または 2 種以上の有機半導体材料のうちの 1 つの相転移温度が、該 1 種または 2 種以上の樹脂のうちの 1 つのガラス転移点以下である有機薄膜トランジスタ。

1 - 2. 該 1 種または 2 種以上の有機半導体材料のうちの 1 つの相転移温度以上、且つ、該 1 種または 2 種以上の樹脂のうちの 1 つのガラス転移点以下の熱処理温度で熱処理する工程を経て、作製された前記 1 - 1 に記載の有機薄膜トランジスタ。

1-3. 該熱処理温度が100-250℃の範囲である前記1-2に記載の有機薄膜トランジスタ。

1-4. 配向性層を有し、且つ、該配向性層が有機半導体層と接している前記1-1に記載の有機薄膜トランジスタ。

5 1-5. 該相転移温度が、100-240℃の範囲である前記1-1に記載の有機薄膜トランジスタ。

1-6. 該ガラス転移点が、110-250℃の範囲である前記1-1に記載の有機薄膜トランジスタ。

10 1-7. 該有機半導体層が、該1種または2種以上の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を経て形成された前記1-1に記載の有機薄膜トランジスタ。

1-8. 該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つが、 $\pi$ 共役系ポリマーまたは $\pi$ 共役系オリゴマーである前記1-1に記載の有機薄膜トランジスタ。

15 1-9. 該 $\pi$ 共役系ポリマーが、チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーであり、該 $\pi$ 共役系オリゴマーが、チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーである前記1-8に記載の有機薄膜トランジスタ。

20 1-10. 該チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーが、2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーであり、該チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーが、2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーである前記1-9に記載の有機薄膜トランジスタ。

1-11. 該2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーのアルキル、または2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーのアルキルが、炭素数4

5 -15のアルキル基である前記1-10に記載の有機薄膜トランジスタ。

1-12. 1種または2種以上の樹脂から構成された支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、1種または2種以上の有機半導体材料を含む有機半導体層を有し、該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つの相転移温度が、該1種または2種以上の樹脂のうちの1つのガラス転移点  
10 以下である有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該製造方法は、該有機半導体材料の溶液または分散液を調製して有機半導体層塗布液を得、該塗布液を該支持体上または該絶縁層上に塗設して有機半導体層を形成することを含む。

1-13. 前記1-12に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該製造方法は、該有機半導体層を形成した後、該有機半導体層を該相転移温度  
15 以上、該ガラス転移点以下の熱処理温度で熱処理する工程を含む。

1-14. 前記1-13に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該熱処理温度は、100-250℃の範囲である。

1-15. 前記1-13に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該相転移温度は、100-240℃の範囲である。

20 1-16. 前記1-13に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該ガラス転移点は、110-250℃の範囲である。

1-17. 前記1-12に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つは、 $\pi$ 共役系ポリマーま

たは $\pi$ 共役系オリゴマーである。

1-18. 前記1-17に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該 $\pi$ 共役系ポリマーは、チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーであり、該 $\pi$ 共役系オリゴマーが、チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーである。

5 1-19. 前記1-18に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーは、2つ以上の（3-アルキルチオフェン）が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーであり、該チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーは、2つ以上の（3-アルキルチオフェン）が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーである。

10 1-20. 前記1-19に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該2つ以上の（3-アルキルチオフェン）が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーのアルキル、または2つ以上の（3-アルキルチオフェン）が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーのアルキルが、炭素数4～15のアルキル基である。

2-1. 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、

20 該支持体が少なくとも1種の樹脂から構成され、該有機半導体層が少なくとも1種の有機半導体材料を含み、且つ、該有機半導体材料の少なくとも1つの相転移温度が、前記支持体を構成する少なくとも1種の前記樹脂のガラス転移点以下であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

2-2. 少なくとも1種の有機半導体材料の相転移温度以上、且つ、少なくとも

1 種の樹脂のガラス転移点以下の温度Aで熱処理する工程を経て、作製されたことを特徴とする前記2-1に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-3. 前記温度Aが100-250℃の範囲になるように調整されることを特徴とする前記2-2に記載の有機薄膜トランジスタ。

5 2-4. 配向性層を有し、且つ、該配向性層が有機半導体層と隣接していることを特徴とする前記2-1~2-3のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-5. 少なくとも1種の有機半導体材料の相転移温度が、240℃以下であることを特徴とする前記2-1~2-4のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

10 2-6. 支持体を構成する少なくとも1種の樹脂のガラス転移点が、110℃以上であることを特徴とする前記2-1~2-5のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-7. 有機半導体層が、少なくとも1種の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を経て形成されたことを特徴とする前記2-1~2-6のいずれ  
15 か1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-8. 少なくとも1種の有機半導体材料が、 $\pi$ 共役系ポリマーまたは $\pi$ 共役系オリゴマーであることを特徴とする前記2-1~2-7のいずれか1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-9.  $\pi$ 共役系ポリマーまたは $\pi$ 共役系オリゴマーとして、ポリチオフェンが  
20 用いられることを特徴とする前記2-8に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-10. ポリチオフェンが、位置規則的(regioregular)構造を有するポリ(3-アルキルチオフェン)を含むことを特徴とする前記2-9に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-11. 位置規則的 (regioregular) 構造を有するポリ (3-アルキルチオフェン) の該アルキルが、炭素数 4~15 のアルキル基であることを特徴とする前記 2-10 に記載の有機薄膜トランジスタ。

2-12. 前記 2-1~2-11 に記載の有機薄膜トランジスタを製造するに当たり、有機半導体層が、少なくとも 1 種の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を有することを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

#### 図面の簡単な説明

第 1 (a) 図から第 1 (f) 図は、本発明の有機薄膜トランジスタの構成の態様を示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、上記の問題点を種々検討した結果、請求項 1 に記載のように、支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、該支持体が少なくとも 1 種の樹脂から構成され、該有機半導体層が少なくとも 1 種の半導体材料を含み、且つ、該半導体材料の少なくとも 1 つの相転移温度が、前記支持体を構成する少なくとも 1 種の前記樹脂の軟化点以下になるように調整することにより、キャリア (電子または正孔) の移動度が高く、また、支持体として、汎用のプラスチック、透明な樹脂等が利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供できることを見出した。

《有機半導体材料 (有機半導体化合物ともいう)》



本発明に係る有機半導体材料について説明する。

本発明において有機半導体材料としては、以下に記載の公知の $\pi$ 共役系ポリマー、 $\pi$ 共役系オリゴマー、またはその他の化合物が用いられる。本発明において、 $\pi$ 共役系オリゴマーとは、該オリゴマー中繰返し単位の数 $n$ が2～20である（重合度 $n$ が2～20）がものを言う。また、 $\pi$ 共役系ポリマーとは、その重量平均分子量が好ましくは、1000～500000の範囲、更に好ましくは、5000～100000の範囲であるものを言う。

（ $\pi$ 共役系ポリマー）

$\pi$ 共役系ポリマーとしては、例えば、ポリピロール、ポリ（N-置換ピロール）、  
 10 ポリ（3-置換ピロール）、ポリ（3, 4-二置換ピロール）などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ（3-置換チオフェン）、ポリ（3, 4-二置換チオフェン）、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレンなどのポリチェニレンビニレン類、ポリ（p-フェニレンビニレン）などのポリ（p-フェニレンビニレン）  
 15 類、ポリアニリン、ポリ（N-置換アニリン）、ポリ（3-置換アニリン）、ポリ（2, 3-置換アニリン）などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ（N-置換カルバゾール）などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、  
 20 ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ（p-フェニレン）などのポリ（p-フェニレン）類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリスルフィド類が挙げられる。また、前記ポリマーの任意の成分ユニ

ットからなるコポリマーを用いることができる。

( $\pi$ 共役系オリゴマー)

$\pi$ 共役系オリゴマーとしては、上記のポリマーと同じ繰返し単位を有するオリゴマー、例えば、チオフエン6量体である $\alpha$ -セクシチオフエン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -セクシチオフエン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヘキシル- $\alpha$ -キンケチオフエン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-ブトキシプロピル)- $\alpha$ -セクシチオフエン、などのオリゴマーが挙げられる。

(その他の有機半導体材料)

その他の有機半導体材料としては、スチリルベンゼン誘導体、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体(トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6, 15-キノンなど)、特開平11-195790に記載された多環縮合体などを挙げることができる。さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601号公報に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロオクチル)、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロブチル)及びN, N'-ジオクチルナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレントトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2, 3, 6, 7-テトラカ

ルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環  
 テトラカルボン酸ジイミド類、C 6 0、C 7 0、C 7 6、C 7 8、C 8 4等のフラ  
 ーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシア  
 ニン色素類などの色素などがあげられる。その他の有機半導体材料としては、テト  
 5 ラチアフルバレン (TTF) -テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯体、ビス  
 エチレンテトラチアフルバレン (BEDTTF) -過塩素酸錯体、BEDTTF  
 F-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができ  
 る。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの $\sigma$ 共役系ポリマーや特開2000-2  
 60999号公報に記載の有機・無機混成材料も挙げる事ができる。

- 10 前記の有機半導体材料の中でも、チオフェン、ビニレン、チェニレンビニレン、  
 フェニレンビニレン、p-フェニレン、これらの置換体又はこれらの2種以上を繰  
 返し単位とする $\pi$ 共役系ポリマーまたはオリゴマー、ペンタセンなどの縮合多環芳  
 香族化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。また、繰り返し単  
 位のうち少なくとも1箇所に、例えば炭素原子数4-15のアルキル基などの置換  
 15 基を有し、立体的な規則構造を有する有機半導体材料が好ましい。

置換基としてのアルキル基は、有機半導体材料の有機溶媒への溶解性を高め、有  
 機半導体層を形成したときのポリマーの高次構造への規則性付与に効果がある。

- 上記の $\pi$ 共役系ポリマーまたはオリゴマーの中でも、チオフェン環を有するホモ  
 ポリマー、コポリマー、ホモオリゴマー、コオリゴマーが好ましく、2つ以上の(3  
 20 -アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含  
 むホモポリマー、コポリマー、ホモオリゴマーまたはコオリゴマーがより好ましい。

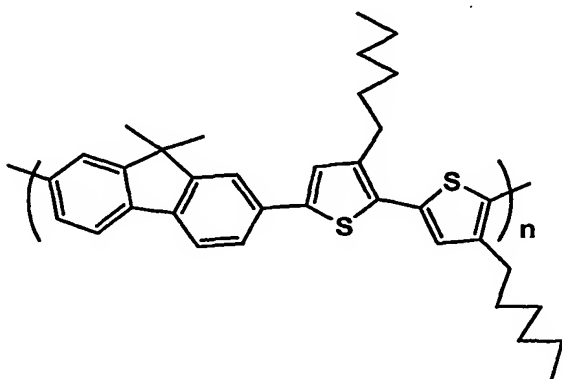
(3-アルキルチオフェンのアルキル基)

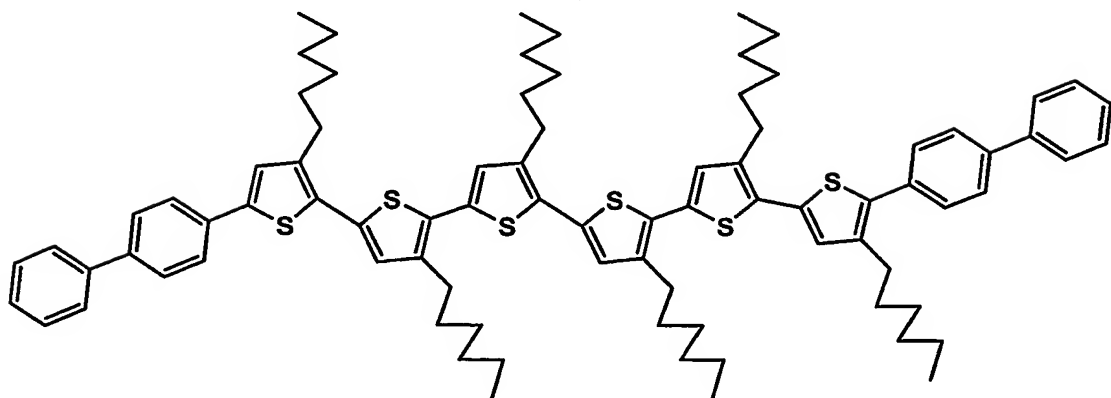
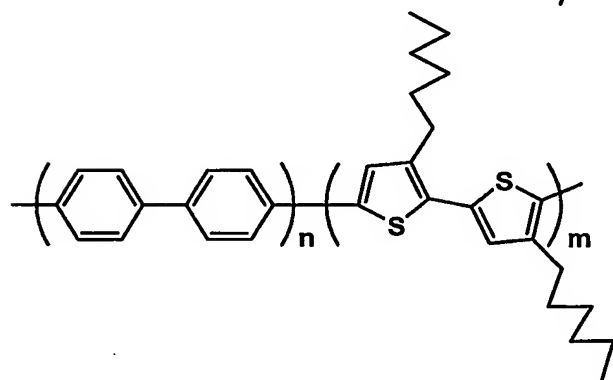
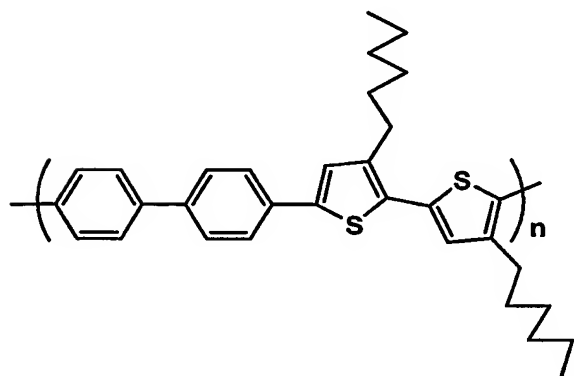
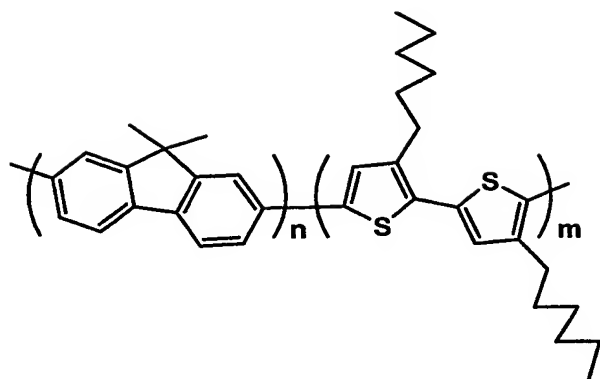
本発明の有機薄膜トランジスタの製造方法(薄膜の作製方法である)については、

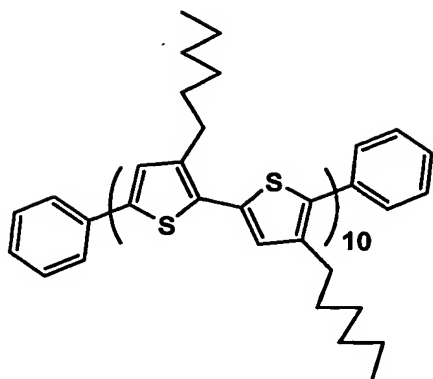
後述するが、有機半導体材料を含む塗布液を調製後、前記塗布液を塗布することにより作製される方法が生産性向上、薄膜作製を精密に制御可能であるという観点から好ましく用いられるが、その場合、塗布液の調製に用いる各種有機溶媒等への溶解性向上、且つ、製膜後の半導体材料のチオフェン環繰り返し単位が特定の位置規則性を示すように製膜する観点から、上記の3-アルキルチオフェンのアルキル基としては、炭素原子数4～15の直鎖のアルキル基が好ましく、更に、後述する有機半導体層中の有機半導体材料の液晶層への転移温度を240℃以下に調整し、汎用の樹脂を支持体を使用可能にするためには、炭素原子数が6以上の直鎖のアルキル基が好ましく、特に好ましくは、直鎖の炭素原子数8～12のアルキル基である。

具体例としては、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、ポリ(3-デシルチオフェン)、オリゴ(3-ヘキシルチオフェン)(例えば8量体～16量体)、などのregioregular体が挙げられる。

また、下記に示すポリマーまたはオリゴマーを用いることができる。







また、本発明に用いられるポリチオフェンとしては、特開平10-190001号公報、Nature、41巻、p685 (1999)、Appl. Phys. Lett. 69巻、p4108 (1996) 等に記載の化合物等を用いることも出来る。

(ポリチオフェンの分子量)

本発明に係るチオフェンのホモポリマーまたはコポリマーの重量平均分子量としては、1000～500000の範囲にあるものが好ましく、更に好ましくは、5000～100000の範囲である。

#### 10 《有機半導体材料の相転移温度 (T℃)》

本発明の有機薄膜トランジスタが、本発明に記載の効果、即ち、キャリア（電子または正孔）の移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタを得るためには、上記の有機半導体材料の少なくとも1種の相転移温度 (℃) が、後述する支持体を構成する少なくとも1種の樹脂のガラス転移点 (℃) 以下であることが必須要件である。

ここで、有機半導体材料の相転移温度とは、融点、軟化点、二次転移温度（例えば、ガラス転移温度等）、液晶相への転移温度等が挙げられる。本発明においては、該相転移温度は、100～240℃の範囲にあることが、好ましい。

中でも、有機半導体材料の融点、液晶相への転移温度等が支持体を構成する少な

くとも1つの樹脂のガラス転移点(℃)以下であることが好ましい。

上記の融点の測定については、市販の自動融点測定装置、液晶相の転移温度については、これも市販の示差走査熱量計(DSC)、偏光顕微鏡観察(POM)等により相転移挙動をまた、高次構造については、X線回折(XRD)を用いて、分子

5 構造と液晶性、並びに結晶性の関係について検討することが出来る。

#### 《有機半導体層(有機薄膜ともいう)の作製方法》

本発明に係る有機半導体層(有機薄膜)の作製方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD(Chemical Vapor Depo  
10 sition)法、スパッタリング法、プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法及びLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。

ただし、上記の中で生産性向上の観点から、有機半導体材料を適当な有機溶媒に  
15 溶解し、調製した溶液をもちいて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法等が好ましい有機半導体層の作製方法としてあげられる。

有機半導体層を形成した後、加熱処理することが好ましい。有機半導体材料の相転移温度、好ましくは融点以上に加熱し半導体材料を相転移させた後、冷却固化さ  
20 せることで、半導体層を形成する。冷却固化に際し、5℃/秒以下、好ましくは0.

1℃/秒～1.0℃/秒の速度で徐冷することが好ましい。徐冷により有機半導体層におけるキャリアの電界効果移動度が向上する効果が得られる。また、支持体のガラス転移点の本発明の条件に設定されることで、移動度がさらに向上するという

予想外の効果が得られた。

(有機半導体層の膜厚)

これら有機半導体からなる薄膜の膜厚としては、特に制限はないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体からなる有機半導体層の膜厚に大きく左右される  
5 場合が多く、その膜厚は、有機半導体により異なるが、一般に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に好ましくは $10\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ の範囲である。

《支持体》

本発明に係る支持体について説明する。

本発明の有機薄膜トランジスタの材料設計にあたり、支持体を構成する少なくとも  
10 も1つの樹脂のガラス転移点( $S^{\circ}\text{C}$ )が、上記の有機半導体材料の少なくとも1種の相転移温度( $T^{\circ}\text{C}$ )以上になるように樹脂材料を選択することが本発明の効果を  
得るための必須要件である。即ち、 $S(^{\circ}\text{C})\geq T(^{\circ}\text{C})$ という関係式である。

有機半導体材料の相転移温度と樹脂のガラス転移点との関係は、相対的なものであるため、上記の関係式を満たす範囲であれば、支持体を構成する樹脂としては、  
15 汎用の樹脂を用いることができる。

支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、従来公知である、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル類、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、  
20 ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン(PSF)、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポ



リカーボネート（P C）、ノルボルネン（シクロオレフィン）樹脂、ポリメチルペンテン、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、セルローストリアセテート（T A C）、セルロースジアセテート、セルロースアセテートプロピオネート（C A P）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、等からなるフィルム等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、ポリエーテルスルホン（P E S）、ポリエーテルイミド（P E I）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン（P S F）、ノボルネン樹脂、耐熱性ポリカーボネート、セルローストリアセテート（T A C）、セルロースジアセテート（D A C）、セルロースアセテートプロピオネート（C A P）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類である。

これらのフィルムは公知の表面処理、表面コートを行うことができる。例えば酸化ケイ素と酸化アルミニウムの共蒸着膜や、大気圧プラズマ法等による酸化ケイ素と酸化アルミニウムなどの金属酸化物の混合膜あるいは多層複合膜を、ガスバリア層として形成させても良い。またアルミニウムなどの金属薄膜を蒸着したフィルム等をラミネートして複合フィルムを用いてもよいし、フィルム中に金属酸化物微粒子を含有させてもよい。

このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

ここで、支持体を構成する樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（D S C）、動的粘弾性測定装置を用いて求めることができる。

本発明に用いられるポリマーのガラス転移点は、 $110^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、更に好ましくは、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、ポリマーのガラス転移点は、 $350^{\circ}\text{C}$ 以下が、好ましい。

《配向性層（配向膜ともいう）》

- 5 本発明に係る配向性層について説明する。

本発明の有機薄膜トランジスタを構成する有機半導体層に含まれる有機半導体材料が液晶性を有する場合には、有機半導体層に隣接して、液晶性を示す有機半導体材料に特定の配向を付与する機能をもつ配向性層を有することが好ましい。

- 10 本発明に係る配向性層（配向膜）としては、液晶ディスプレイなどに用いられる公知の技術、例えば、特開平9-194725号公報、同9-258229号公報に記載される技術を適用することができる。配向性層（配向膜）を作製する為の材料としては、ポリイミド、ペルフルオロポリマー、液晶ポリマー等が用いられ、膜形成後にラビング処理を行うことが好ましい。米国特許第5,468,519号明細書等に記載された電磁場中で配向させる方法を利用してもよい。

- 15 本発明では、光配向させた配向性層（配向膜）が好ましく、例えば、特開平8-286180号公報、同8-313910号公報、同9-80440号公報等に記載されたような配向性層（配向膜）等が挙げられる。

配向性層（配向膜）の膜厚としては、 $1\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは、 $5\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の範囲である。

- 20 （添加剤）

本発明においては、有機半導体層には、例えば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタン

やそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

前記ドーピングとは電子授与性分子（アクセプター）または電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアクセプターとして $C_{12}$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$ 、 $ICl$ 、 $ICl_3$ 、 $IBr$ 、 $IF$ などのハロゲン、 $PF_5$ 、 $AsF_5$ 、 $SbF_5$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$ 、 $SO_3$ などのルイス酸、 $HF$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HClO_4$ 、 $FSO_3H$ 、 $ClSO_3H$ 、 $CF_3SO_3H$ などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $NbF_5$ 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoCl_5$ 、 $WF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $UF_6$ 、 $LnCl_3$  ( $Ln=La, Ce, Nd, Pr$ 、などのランタノイドと $Y$ ) などの遷移金属化合物、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げることができる。またドナーとしては、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ などのアルカリ金属、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ などのアルカリ土類金属、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Yb$ などの希土類金属、アンモニウムイオン、 $R_4P^+$ 、 $R_4As^+$ 、 $R_3S^+$ （各 $R$ はアルキル

基、アリール基等を表す。)、アセチルコリンなどをあげることができる。これらのドーパントのドーピングの方法として予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、固体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体材料とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば真空蒸着法を用いる場合、有機半導体材料とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体材料とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物{工業材料、34巻、第4号、55頁、1986年}に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

### 《電極》

本発明の有機薄膜トランジスタの構成に用いられる、電極としてはゲート電極、ソース電極、ドレイン電極について説明する。ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、有機薄膜トランジスタとして公知の素材を適用できる。具体的には、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、

- ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、
- 5 ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭
- 10 素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。
- 15 電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしても
- 20 よいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。又、TF Tシート作製の場合は、信号線、走査線、表示電極を設ける

が、上記素材、形成方法が適用できる。

上記の導電性微粒子作製に用いられる、微粒子としては、金属、無機酸化物、無機窒化物、ポリマー等の微粒子が用いられるが、好ましくは金属微粒子である。本発明の金属微粒子の金属としては、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、

5 タンタル、インジウム、コバルト、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛、等を用いることができる。特に、仕事関数が4.5 eV以上の白金、金、銀、銅、コバルト、クロム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンが好ましい。

10 このような金属微粒子の製造方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法などの、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法があげられるが、好ましくは、特開平11-76800号公報、特開平11-80647号公報、特開2000-239853号公報などに示されたコロイド法、特開2001-254185号公報、

15 同2001-53028号公報、同2001-35814号公報、同2001-35255号公報、同2000-124157号公報、同2000-123634号公報等に記載されたガス中蒸発法により製造された分散物である。

《絶縁層（ゲート絶縁層ともいう）》

本発明の有機薄膜トランジスタに用いられる絶縁層（ゲート絶縁層）について説

20 明する。ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができる。特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸

鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどがあげられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物も好適に用いることができる。

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスがあげられ、材料に応じて使用できる。ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。

大気圧プラズマ法による絶縁膜の形成方法については以下のように説明される。上記大気圧プラズマ法による絶縁膜の形成方法とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に絶縁膜を形成する処理を指し、その方法については特開平11-133205号公報、特開2000-185362、特開平11-61406号公報、特開2000-147209、同2000-121804等に記載されている。これによって高機能性の薄膜を生産性高く

形成することができる。

又、有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン、ポリマー体、エラストマー体を含むホスファゼン化合物、等を用いることもできる。

有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機化合物皮膜は積層して併用することができる。又、これら絶縁膜の膜厚としては、一般に50 nm～3  $\mu$ m、好ましくは100 nm～1  $\mu$ mである。絶縁膜の表面は、公知のシランカップリング剤を用いて、表面処理することができる。

#### 《有機薄膜トランジスタの層構成》

以下に、本発明の有機薄膜トランジスタの一態様を第1 (a) 図～第1 (f) 図により詳細に説明する。ここで、第1 (a) 図～第1 (f) 図は、各々本発明の有機薄膜トランジスタの構成例の断面図を表す。

第1 (a) 図は、支持体6上に金属箔等により作製されたソース電極2、ドレイン電極3を各々形成し、両電極間に有機半導体材料を含む有機半導体層1を形成し、その上に絶縁層5を形成し、更にその上にゲート電極4を形成して有機薄膜トランジスタを形成することによって得られた有機薄膜トランジスタの断面図である。

第1 (b) 図は、有機半導体層1を、上記の第1 (a) 図では電極間に形成したものを、コート法等を用いてソース電極2、ドレイン電極3及び、支持体6の表面全体を覆うように形成することによって得られた有機薄膜トランジスタの断面図である。

第1 (c) 図は、支持体6上に予めコート法等を用いて、有機半導体層1を形成



し、その後、ソース電極 2、ドレイン電極 3、絶縁層 5、ゲート電極 4 を順次形成することによって得られた有機薄膜トランジスタの断面図である。

第 1 (d) 図は、支持体 6 上にゲート電極 4 を金属箔等を用いて形成した後、絶縁層 5 を形成し、その上に金属箔等で、ソース電極 2 およびドレイン電極 3 を、各々  
5 形成し、該電極間に有機半導体材料を含む有機半導体層 1 を形成することによって得られた有機薄膜トランジスタの断面図である。

第 1 (e) 図は、有機半導体層 1 が、ソース電極 2、ドレイン電極 3 及び絶縁層 5、を被覆するように形成された以外は、第 1 (d) 図のと同様にゲート電極 4 を有する支持体 6 上に該有機半導体を形成することによって得られた有機薄膜トラ  
10 ンジスタの断面図である。

第 1 (f) 図は、支持体 6 上にゲート電極 4 を形成し、該ゲート電極 4 及び該支持体 6 上に絶縁層 5 を形成し、該絶縁層 5 上に有機半導体層 1 を形成し、該有機半導体層 1 上にソース電極 2 及びドレイン電極を形成することによって得られた有機薄膜トランジスタの断面図である。

## 15 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

### 実施例 1

下記のようにして、有機薄膜トランジスタ 1 ～ 1 1 を作製した。

#### 《有機薄膜トランジスタ 1 の作製》

20 下記に記載のようにして、本発明の有機薄膜トランジスタ 1 を作製した。

支持体として、厚さ 1 0 0  $\mu\text{m}$  の P E S フィルム（住友ペークライト製 F S - 1 3 0 0、D S C によるガラス転移点の測定ピークは 2 2 8  $^{\circ}\text{C}$  であった）上に、スパッタ法により、厚さ 3 0 0 n m、幅 3 0 0  $\mu\text{m}$  のアルミニウム皮膜を成膜し、ゲー

ト電極とした。

次に、30質量%硫酸水溶液中で、2分間、30Vの低電圧電源から供給される直流を用いて、陽極酸化皮膜の厚さが120nmになるように陽極酸化処理を行った。さらに、1気圧、100℃の飽和した蒸気チャンパーの中で、蒸気封孔処理を  
5 施した後、ポリイミド5211（日産化学製）の溶液を、アプリケーションを用いて塗設し、厚さ50nmのポリイミド薄膜を形成した。

ポリイミド薄膜の表面を布でゲート電極の幅手方向に直角な方向にこすり、配向させた後、マスクを用いて金を蒸着し、ソース電極、ドレイン電極を形成した。幅100μm、厚さ100nmのソース、ドレイン電極は、先のゲート電極に直交す  
10 るよう配置した。

次に、ZnおよびNiの含有量が10ppm以下になるよう良く精製した、ポリ（3-オクチルチオフェン）のregio regular体（Rieke Metals, Inc製、DSCによる融点の測定値は187℃）のクロロホルム溶液を調製した。この溶液を、N<sub>2</sub>ガス置換雰囲気中で、ピエゾ型のインクジェット  
15 を用いてソース電極およびドレイン電極の間に吐出し、室温で乾燥させた後、50℃、30分間の熱処理を施した。このとき、チャネル部分におけるポリ（3-オクチルチオフェン）の膜厚は50nmであった。

以上の方法により、チャネル幅（W）=0.3mm、チャネル長（L）=20μmの有機薄膜トランジスタ1を得た。

20 この有機薄膜トランジスタは、pチャネルのエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示した。公知の方法により、I-V特性の飽和領域から移動度を算出すると $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

《有機薄膜トランジスタ2の作製》

有機薄膜トランジスタ 1 の作製において、有機薄膜トランジスタをフィルムごと、 $N_2$  ガス置換雰囲気中でポリ（3-オクチルチオフェン）の融点まで加熱し融解させた後、 $-1^\circ\text{C}/\text{秒}$  の速度で室温まで冷却して、有機薄膜トランジスタ 2 を得た。この処理を後記の表 1 では、熱処理として示す。

- 5      p チャネルのエンハンスメント型 FET の良好な動作特性を示し、移動度は  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  であった。

#### 《有機薄膜トランジスタ 3 の作製》

- 有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、厚さ  $100 \mu\text{m}$  のポリエーテルイミド (PEI) フィルム（住友ベークライト製 FS-1400）を用いた以外は同様に  
10      して、素子を作製し、有機薄膜トランジスタ 3 を得た。

また、上記フィルムの DSC によるガラス転移点の測定ピークは  $219^\circ\text{C}$  であった。

#### 《有機薄膜トランジスタ 4、5 の作製》

- 有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、支持体として、市販のセルロースジアセテート (DAC) (ガラス転移点:  $200^\circ\text{C}$ )、ポリスルホン (PSF) (住友ベ  
15      ークライト製、FS-1200) (ガラス転移点:  $190^\circ\text{C}$ ) を各々用いた以外は同様に  
して、有機薄膜トランジスタ 4、5 を各々作製した。

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

#### 《有機薄膜トランジスタ 6 の作製》

- 20      有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、支持体として、市販の ARTON (JSR (株) 製) (ガラス転移点:  $171^\circ\text{C}$ ) を用いた以外は同様に  
して、有機薄膜トランジスタ 6 を作製した。

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

《有機薄膜トランジスタ 7、8 及び 9 の作製》

有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、有機半導体として、ポリ（3-オクチルチオフェン）の代わりに、ポリ（3-デシルチオフェン）の *regioregular* 体（Lieke Metals, Inc. 製）を用い、支持体として、市販の PES（ポリエーテルスルホン）、DAC（ジアセチルセルロース）、PEN（ポリエチレンナフタレート）を各々用いた以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 7、8、9 を各々作製した。

移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

《有機薄膜トランジスタ 10、11 の作製》

10 有機薄膜トランジスタ 2 の作製において、有機半導体として、ポリ（3-オクチルチオフェン）の代わりに、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）の *regioregular* 体（Lieke Metals, Inc. 製）を用い、支持体として、市販の PES、PEI（ポリエーテルイミド）を各々用いた以外は同様にして、有機薄膜トランジスタ 10、11 を各々作製した。

15 移動度の評価は、有機薄膜トランジスタ 1 の評価と同様に行った。

得られた評価を表 1 に示す。

表 1

有機薄膜 トランジスタNo.	有機半導体	融点 (°C)	支持体	ガラス 転移点 (°C)	熱処理	移動度 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	備考
1	(A)	187	PES	228	なし	$2 \times 10^{-3}$	本発明
2	(A)	187	PES	228	あり	$1 \times 10^{-2}$	本発明
3	(A)	187	PEI	219	あり	$1 \times 10^{-2}$	本発明
4	(A)	187	DAC	200	あり	$8 \times 10^{-3}$	本発明
5	(A)	187	PSF	190	あり	$3 \times 10^{-3}$	本発明
6	(A)	187	ARTON	171	あり	$1 \times 10^{-4}$	比較例
7	(B)	147	PES	228	あり	$1 \times 10^{-3}$	本発明
8	(B)	147	DAC	200	あり	$1 \times 10^{-3}$	本発明
9	(B)	147	PEN	130	あり	$1 \times 10^{-5}$	比較例
10	(C)	225	PES	228	あり	$5 \times 10^{-3}$	本発明
11	(C)	225	PEI	216	あり	$2 \times 10^{-4}$	比較例

(A) : ポリ (3-オクチルチオフェン)

(B) : ポリ (3-デシルチオフェン)

(C) : ポリ (3-ヘキシルチオフェン)

表 1 から、比較の有機薄膜トランジスタと比べて、本発明の有機薄膜トランジスタは、移動度が大きいことが明らかである。

#### 発明の効果

本発明により、キャリアの移動度が高く、また、汎用のプラスチック、透明な樹脂等を支持体として利用可能な有機薄膜トランジスタ及び有機薄膜トランジスタの製造方法を提供することができた。

## 請求の範囲

1. 支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、有機半導体層を有する有機薄膜トランジスタにおいて、

- 5     該支持体が1種または2種以上の樹脂から構成され、該有機半導体層が1種または2種以上の有機半導体材料を含み、且つ、該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つの相転移温度が、該1種または2種以上の樹脂のうちの1つのガラス転移点以下である有機薄膜トランジスタ。

2.   該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つの相転移温度以上、  
10   且つ、該1種または2種以上の樹脂のうちの1つのガラス転移点以下の熱処理温度で熱処理する工程を経て、作製された請求の範囲第1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

3.   該熱処理温度が100－250℃の範囲である請求の範囲第2項に記載の有機薄膜トランジスタ。

- 15   4.   配向性層を有し、且つ、該配向性層が有機半導体層と接している請求の範囲第1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

5.   該相転移温度が、100－240℃の範囲である請求の範囲第1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

6.   該ガラス転移点が、110－250℃の範囲である請求の範囲第1項に記載の有機薄膜トランジスタ。  
20

7.   該有機半導体層が、該1種または2種以上の有機半導体材料の溶液または分散液を塗設する工程を経て形成された請求の範囲第1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

8. 該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つが、 $\pi$ 共役系ポリマーまたは $\pi$ 共役系オリゴマーである請求の範囲第1項に記載の有機薄膜トランジスタ。

9. 該 $\pi$ 共役系ポリマーが、チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーであり、該 $\pi$ 共役系オリゴマーが、チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーである請求の範囲第8項に記載の有機薄膜トランジスタ。

10. 該チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーが、2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーであり、該チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーが、2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーである請求の範囲第9項に記載の有機薄膜トランジスタ。

11. 2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーのアルキル、または2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーのアルキルが、炭素数4~15のアルキル基である請求の範囲第10項に記載の有機薄膜トランジスタ。

12. 1種または2種以上の樹脂から構成された支持体上に、少なくともゲート電極、絶縁層、ソース電極、ドレイン電極、1種または2種以上の有機半導体材料を含む有機半導体層を有し、該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つの相転移温度が、該1種または2種以上の樹脂のうちの1つのガラス転移点以下である有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該製造方法は、該有機半導体材料の溶液または分散液を調製して有機半導体層塗布液を得、該塗布液を該支持



体上または該絶縁層上に塗設して有機半導体層を形成することを含む。

13. 請求の範囲第12項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該製造方法は、該有機半導体層を形成した後、該有機半導体層を該相転移温度以上、該ガラス転移点以下の熱処理温度で熱処理する工程を含む。

5 14. 請求の範囲第13項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該熱処理温度は、100-250℃の範囲である。

15. 請求の範囲第13項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該相転移温度は、100-240℃の範囲である。

10 16. 請求の範囲第13項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該ガラス転移点は、110-250℃の範囲である。

17. 請求の範囲第12項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該1種または2種以上の有機半導体材料のうちの1つは、 $\pi$ 共役系ポリマーまたは $\pi$ 共役系オリゴマーである。

15 18. 請求の範囲第17項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該 $\pi$ 共役系ポリマーは、チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーであり、該 $\pi$ 共役系オリゴマーが、チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーである。

19. 請求の範囲第18項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法において、該チオフェンのホモポリマーまたはコポリマーは、2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーであり、該チオフェンのホモオリゴマーまたはコオリゴマーは、2つ以上の(3-アルキルチオフェン)が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーである。

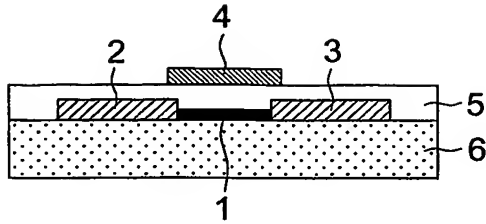
20

20. 請求の範囲第19項に記載の有機薄膜トランジスタを製造する方法にお

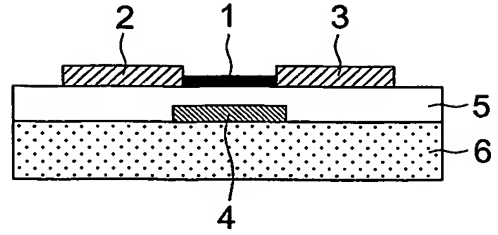
いて、該2つ以上の（3－アルキルチオフェン）が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモポリマーまたはコポリマーのアルキル、または2つ以上の（3－アルキルチオフェン）が位置規則的に且つ連続してつながっているユニットを含むホモオリゴマーまたはコオリゴマーのアルキルが、炭素数4～15の

5 アルキル基である。

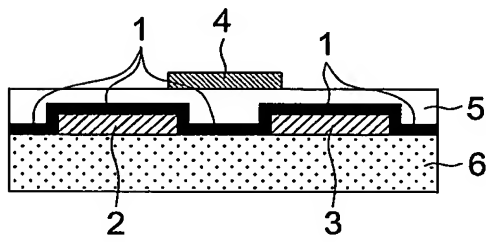
第 1 (a) 図



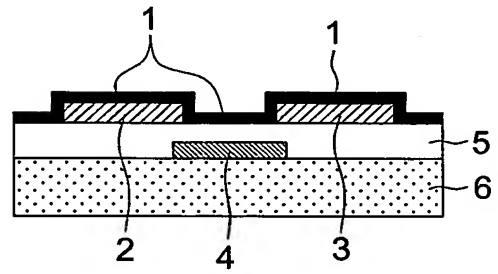
第 1 (d) 図



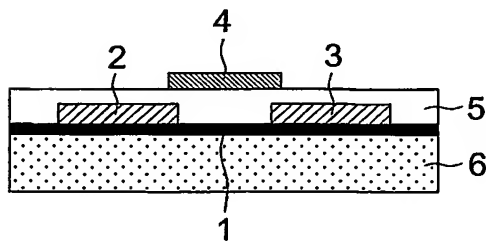
第 1 (b) 図



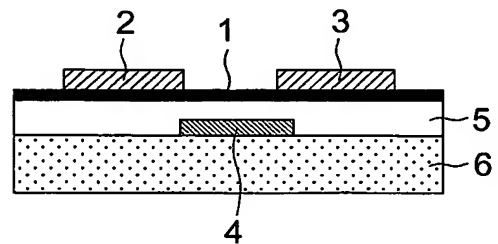
第 1 (e) 図



第 1 (c) 図



第 1 (f) 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10990

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L29/786, H01L21/336, H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L29/786, H01L21/336, H01L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Tian-An Chen et al., 'Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties', Vol.117, J.Am.Chem.Soc., 1995, pages 233 to 244	1-3, 5, 7-15, 17-20
Y		4, 6, 16
X	WO 00/79617 A1 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LTD.),	1-5, 7-9, 12-15, 17-18
Y	28 December, 2000 (28.12.00), Full text; Figs. 1 to 9 & JP 2003-502874 A Full text; Figs. 1 to 9 & EP 1192676 A1	6, 10-11, 16, 19-20
X	JP 9-83040 A (Sharp Corp.), 28 March, 1997 (28.03.97),	1-5, 7-9, 12-15, 17-18
Y	Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	6, 10-11, 16, 19-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October, 2003 (29.10.03)

Date of mailing of the international search report

11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10990

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/36666 A1 (E INK CORP.), 22 June, 2000 (22.06.00), Full text; Figs. 1 to 12 & JP 2002-540591 A Full text; Figs. 1 to 12 & US 2002/0053320 A1 & EP 1149423 A1	1, 5-12, 15-20 2-4, 13-14
X Y	JP 7-304858 A (Research Development Corp. of Japan), 21 November, 1995 (21.11.95), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1, 5, 8-12, 17-20 2-4, 6-7, 13-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 29/786, H01L 21/336, H01L 51/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 29/786, H01L 21/336, H01L 51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Web of Science

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Tian-An Chen et. al., 'Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties', Vol.117, J. Am. Chem. Soc., 1995, p.233-244	1-3, 5, 7-15,
Y		17-20
X	WO 00/79617 A1 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LIMITED) 2000. 12. 28, 全文, 第1-9図 & JP 2003-502874 A 全文, 第1-9図 & EP 1192676 A1	4, 6, 16
Y		1-5, 7-9, 12-15, 17-18 6, 10-11, 16, 19-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

萩原 周治

4M

3123

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-83040 A (シャープ株式会社) 1997. 03. 28, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 12-15, 17-18 6, 10-11, 16, 19-20
X Y	WO 00/36666 A1 (E INK CORPORATION) 2000. 06. 22, 全文, 第1-12図 & J P 2002-540591 A 全文, 第1-12図 & US 2002/0053320 A1 & EP 1149423 A1	1, 5-12, 15-20 2-4, 13-14
X Y	J P 7-304858 A (新技術事業団) 1995. 11. 21, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし)	1, 5, 8-12, 17-20 2-4, 6-7, 13-16